

L22 ANSWER 59 OF 135 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN
AN 130:224092 CA
ED Entered STN: 17 Apr 1999
TI polybutylene terephthalate compositions, method of gas-assisted injection molding, and their molding products
IN Katsumata, Toru; Suzuki, Katsutoshi; Yo, Kouji
PA Polyplastics Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC ICM C08L067-02
 ICS B29C045-00; C08K003-00; C08L069-00; B29K067-00; B29K069-00;
 B29L022-00
CC 38-2 (Plastics Fabrication and Uses)
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11049937	A2	19990223	JP 1997-205007	19970730
	JP 3406483	B2	20030512		
PRAI	JP 1997-205007		19970730		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	JP 11049937	ICM	C08L067-02
		ICS	B29C045-00; C08K003-00; C08L069-00; B29K067-00; B29K069-00; B29L022-00
		IPCI	C08L0067-02 [ICM,6]; B29C0045-00 [ICS,6]; C08K0003-00 [ICS,6]; C08L0069-00 [ICS,6]; B29K0067-00 [ICS,6]; B29K0069-00 [ICS,6]; B29L0022-00 [ICS,6]
		ECLA	B29C045/17B2

AB The compns. comprise butylene terephthalate-based polymers 100, polycarbonates and/or PET-based polymers 5-100, and fillers 5-80 parts. Hollow moldings are manufactured by gas-assisted injection molding of the compns. Thus, a composition containing polybutylene terephthalate 100, bisphenol A polycarbonate 30, glass fibers 30, and tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphite 0.30 part was extruded, pelletized, and gas-assisted injection-molded to give a molding with uniform thickness, good appearance, Young's modulus in flexure 7300 MPa, and Izod impact strength 83 J/m.

ST butylene terephthalate polymer polycarbonate blend molding; ethylene butylene terephthalate polymer blend molding; gas assisted injection molding PBT PET; polycarbonate polybutylene terephthalate filler blend molding; hollow molding PBT polycarbonate filler blend

IT Heat stabilizers
(P-containing compds.; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)

IT Kaolin, uses
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(filler; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)

IT Fillers
Impact-resistant materials
(gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)

IT Polycarbonates, uses
Polyesters, uses
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)
(gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)

- IT Polymer blends
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)
(gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)
- IT Molding of plastics and rubbers
(gas-injection; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)
- IT Reinforced plastics
RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(glass fiber-reinforced; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)
- IT Molded plastics, uses
RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(hollow; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)
- IT 14807-96-6, Talc, uses
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(filler; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)
- IT 9017-34-9, Ethylene glycol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer, sru 24938-04-3, Ethylene glycol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer 24968-12-5, 1,4-Butanediol-terephthalic acid copolymer, sru 25038-59-9, Poly(ethylene terephthalate), uses 26062-94-2, 1,4-Butanediol-terephthalic acid copolymer 30580-17-7, 1,4-Butanediol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer 55097-77-3, 1,4-Butanediol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer, sru
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)
(gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)
- IT 86624-80-8, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphite
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(heat stabilizer; gas-assisted injection molding of polybutylene terephthalate blends for hollow moldings)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-49937

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51)Int.Cl.^a
C 08 L 67/02
B 29 C 45/00
C 08 K 3/00
C 08 L 69/00
// B 29 K 67:00

識別記号

F I
C 08 L 67/02
B 29 C 45/00
C 08 K 3/00
C 08 L 69/00

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-205007

(22)出願日 平成9年(1997)7月30日

(71)出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 勝亦 徹

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72)発明者 鈴木 克利

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72)発明者 葉 恒二

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

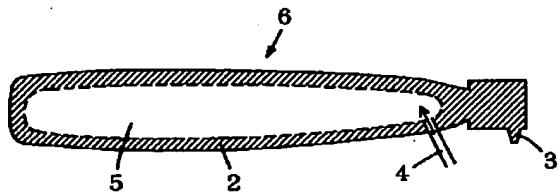
(74)代理人 弁理士 岩田 充生

(54)【発明の名称】 ガスアシスト射出成形用樹脂組成物および成形方法

(57)【要約】

【課題】 ガスアシスト射出成形性に優れる樹脂組成物を用い、良好な外観特性および均一性を有する中空成形品を得る。

【解決手段】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT樹脂)100重量部に対して、(B) ポリカーボネート樹脂およびポリエチレンテレフタレート樹脂(PE T樹脂)から選ばれた少なくとも一種の樹脂5~100重量部、及び(C) 繊維状又は非繊維状充填剤5~80重量部を添加した樹脂組成物を用い、ガスアシスト射出成形することにより中空成形品を得る。PBT樹脂やPET樹脂は、5~40モル%のコモノマーエニットを有する共重合樹脂であってもよい。樹脂組成物は、PBT樹脂100重量部に対してリン系化合物(D)0.01~5重量部を含んでいてもよい。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂と、(B) ポリカーボネート樹脂(B-1)およびポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)から選択された少なくとも一種の樹脂と、充填剤(C)とで構成されているガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(B) ポリカーボネート樹脂(B-1)およびポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)から選択された少なくとも一種の樹脂5~100重量部を含有する請求項1記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項3】 ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)が、コモノマーユニットを含有する共重合樹脂である請求項1又は2記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項4】 ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)が、5~40モル%のコモノマーユニットを含有する共重合樹脂である請求項1~3のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項5】 ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)が、コモノマーユニットとしてイソフタル酸残基および/またはアルキレングリコール残基を含有する共重合樹脂である請求項1~4のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項6】 ポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)が、コモノマーユニットを含有する共重合樹脂である請求項1~5のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項7】 充填剤(C)が、繊維状充填剤(C-1)及び/又は非繊維状充填剤(C-2)で構成され、繊維状充填剤(C-1)がガラス繊維およびカーボン繊維から選択された少なくとも一種であり、非繊維状充填剤(C-2)が平均一次粒子径20μm以下の粉粒状又は板状充填剤から選択された少なくとも一種である請求項1~6のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項8】 非繊維状充填剤(C-2)が、ガラスピーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカおよびカオリンから選択された少なくとも一種である請求項1~7のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項9】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、充填剤(C)5~80重量部を含む請求項1~8のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項10】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、充填剤(C)10~40重量部を含む請求項1~9のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項11】 さらに、(D) リン系化合物を含有する請求項1~10のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項12】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(D) リン系化合物0.01~5重量部を含有する請求項1~11のいずれかの項に記載のガスアシスト射出成形用樹脂組成物。

【請求項13】 請求項1~12のいずれかの項に記載の樹脂組成物を用いて、ガスアシスト射出成形し、中空部を有する成形品を成形する方法。

【請求項14】 請求項1~12のいずれかの項に記載の樹脂組成物で構成され、かつガスアシスト成形法により成形された中空成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定した成形性、優れた外観および均一な肉厚の中空成形品を与えるガスアシスト射出成形（以下、単にGAI成形と称する）用樹脂組成物およびこの樹脂組成物を用いるガスアシスト射出成形方法ならびに成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】GAI成形は、金型キャビティ内に溶融樹脂を射出充填するとともに、その射出途中または射出充填完了後に、射出機の先端に設けられたノズルや金型の一部に配置されたニードルにより、窒素などの加圧ガスを金型キャビティ内の溶融樹脂中に注入し、成形品に中空部を形成する成形方法である。このGAI成形法は、ひけ（シンクマーク）やそりが発生せず、軽量でしかも安価に成形品を製造できるなどの特徴から、最近特に注目されている成形技術である。

【0003】また、近年、機械的強度、耐熱性、耐薬品性などの特性を有するGAI成形品の要求が高まっており、結晶性熱可塑性樹脂（エンジニアリングプラスチック）のGAI成形化が要求されるケースが生じている。特に、高い機械的強度および耐熱性を有するため、無機充填剤で強化されたポリブチレンテレフタレート樹脂のGAI成形が期待されている。

【0004】しかし、無機充填剤で強化されたポリブチレンテレフタレート樹脂をGAI成形すると、高結晶性であるために、ガス圧入前の溶融樹脂の流動変形に伴い、成形品に多重しづわ状のヘジテーションマーク・油じわなどの表面外観不良や偏肉などが生じ易いだけでなく、無機充填剤が中空成形品の表面に浮き出て、外観特性を低下させる。さらには薄肉部からガス漏れが生じ、均一性の高い中空成形品が得られない場合もある。

【0005】なお、特開昭58-91761号公報には、ビス（アルキルフェニル）ベンタエリスリトールジフォスファイトの添加により、ポリアルキレンテレフタレート樹脂に熱安定性を付与することが開示されている。特開昭56-152863号公報には、合成樹脂に

ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-アルキルフェニル)ベンタエリストリールジフォスファイトを添加した樹脂組成物が開示されている。さらに、特開昭63-265949号公報には、ポリエステル樹脂(ポリブチレンテレフタレート樹脂など)およびポリカーボネート樹脂で構成されたポリマーブレンドに対して、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-アルキルフェニル)ベンタエリストリールジフォスファイトを添加した樹脂組成物が開示されている。しかし、これらの文献には、GAI成形について、何ら言及されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、充填剤の浮き出しがなく、良好な表面外観を有するとともに偏肉の少ない均一な中空成形体をGAI成形法により得るのに有用な樹脂組成物および成形方法を提供することにある。本発明の他の目的は、GAI成形法の利点を最大限に活用しつつ、均一性、機械的強度および耐熱性の高い中空成形体を効率よく製造するのに有用な樹脂組成物および成形方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、表面外観特性(表面均一性)に優れ、均一な中空成形品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、充填剤を含む特定のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物材料を用いると、良好な表面外観および均一な肉厚のGAI成形品を得るのに極めて好適であることを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明のガスアシスト射出成形用樹脂組成物は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂と、(B)ポリカーボネート樹脂(B-1)および/またはポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)と、(C)充填剤とで構成されている。(A)成分と(B)成分との割合は、(B)/(A)=5/100~100/100(重量部)程度である。(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)はコモノマーユニットを有する共重合樹脂であってもよい。(A)成分と(C)成分との割合は、(C)/(A)=5/100~80/100(重量部)程度である。成形安定性を高めるため、樹脂組成物は、さらに必要に応じて(D)リン系化合物を含有していてもよい。本発明には、前記樹脂組成物を用いてガスアシスト射出成形し、中空部を有する成形品を成形する方法、前記樹脂組成物で構成され、かつガスアシスト成形法により成形された中空成形品も含まれる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の樹脂組成物の構成成分について詳しく説明する。

[(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂] 本発明の樹脂組成物の基礎樹脂である(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT樹脂)とは、少なくともテレフタル

酸又はそのエステル形成誘導体(低級アルコールエステルなど)を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素数4のアルキレングリコール(1,4-ブタンジオール)又はそのエステル形成誘導体を含むグリコール成分とを重結合して得られるポリブチレンテレフタレート系樹脂である。PBT樹脂は、ホモPBT樹脂に限らず、ブチレンテレフタレート単位を60モル%以上(特に75~95モル%程度)含有する共重合体(共重合PBT樹脂)であってもよい。

- 10 【0009】共重合PBT樹脂において、テレフタル酸およびそのエステル形成誘導体以外のジカルボン酸成分(コモノマー成分)としては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分(イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン、ジフェニルエーテルジカルボン酸などのC₆-12アリールジカルボン酸など)、脂肪族ジカルボン酸成分(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのC₄-16アルキルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などのC₅-10シクロアルキルジカルボン酸など)、又はそれらのエステル形成性誘導体などが例示できる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいジカルボン酸成分(コモノマー成分)には、芳香族ジカルボン酸成分(特にイソフタル酸などのC₆-10アリールジカルボン酸)、脂肪族ジカルボン酸成分(特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのC₆-12アルキルジカルボン酸)が含まれる。

- 20 【0010】1,4-ブタンジオール以外のグリコール成分(コモノマー成分)としては、例えば、脂肪族ジオール成分[例えば、アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオールなどのC₂-10アルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのポリオキシC₂-4アルキレングリコールなど)、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAなどの脂環式ジオールなど]、芳香族ジオール成分[ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニルなどの芳香族アルコール、ビスフェノールAのC₂-4アルキレンオキサイド付加体(例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体など)など]、又はそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらのグリコール成分も単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいグリコール成分(コモノマー成分)には、脂肪族ジオール成分(特に、C₂-6アルキレングリコール、ジエチレングリコールなどのポリオキシC₂-3アルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール)が含まれる。
- 30 【0011】前記化合物をモノマー成分とする重結合に

より生成するホモPBT樹脂又は共重合PBT樹脂は、いずれも本発明の(A)成分として使用できる。ホモPBT樹脂および共重合PBT樹脂は、それぞれ単独で又は2種類以上混合して使用できる。また、未変性PBT樹脂(ホモPBT樹脂)と共重合PBT樹脂との併用も有用である。

【0012】好ましいPBT樹脂は、コモノマーユニットを含有する共重合PBT樹脂(変性PBT樹脂)である。共重合PBT樹脂においてコモノマーユニットの含有量は、5~40モル%、好ましくは10~30モル%程度の範囲から選択でき、通常、5~25モル%程度である。このような共重合PBT樹脂を用いると、GAI成形を用いて樹脂を射出したとき、ガス圧入前の流動変形が少なく、良好な外観が形成され、かつ中空成形体の偏肉も少ない。さらに、共重合PBT樹脂のコモノマーユニットは、芳香族ジカルボン酸残基(特に少なくともイソフタル酸残基)および脂肪族ジオール成分の残基(特に少なくともC₂-10アルキレングリコール残基、ポリオキシC₂₋₃アルキレングリコール残基)から選択された少なくとも一種である。PBT樹脂としては、共重合PBT樹脂の範囲に属する熱可塑性分岐PBT樹脂も使用できる。分岐PBT樹脂とは、いわゆるポリブチレンテレフタレート又はブチレンテレフタレート単量体を主体とし、多官能性化合物との反応により分岐構造を有するポリエステル樹脂である。多官能性化合物としては、芳香族多価カルボン酸成分(トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらのアルコールエステルなど)、ポリオール成分(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなど)が例示できる。

【0013】PBT樹脂の固有粘度は、0-クロルフェノールを溶媒とし、濃度0.5重量%、25℃において、例えば、0.6~2d1/g、好ましくは0.7~1.5d1/g、特に0.7~1.0d1/g程度である。

【0014】本発明の第1の特色は、前記PBT樹脂(A)と、ポリカーボネート樹脂(B-1)およびポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)から選択された少なくとも一種の樹脂(B)とを組合わせる点にある。この特定の樹脂(B)を単独で又は組合せて、(A)PBT樹脂に添加配合することにより、GAI成形品の多重しづ状のヘジテーションマークが少なく、充填剤(C)と併用しても成形体の外観を向上させることが可能である。特にポリカーボネート樹脂は非晶性であるため、PBT樹脂に添加配合することにより、結晶化速度を下げ、ガス圧入前の樹脂の流動変形を大幅に抑制し、優れた表面外観の成形体が得られやすく、かつ金型転写性も向上させることができる。また、ポリカーボネート樹脂自身の収縮率が小さいことから、成形品のひけ現象を抑制することもできる。

【0015】[ポリカーボネート樹脂(B-1)]ポリカーボネート樹脂(B-1)は、溶剤法(すなわち、塩化メチレンなどの溶剤中で公知の酸受容体、分子量調整剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応)、エステル交換反応(二価フェノールとジフェニルカートネットのようなカーボネート前駆体との反応)により製造できる。

【0016】二価フェノールとしては、例えば、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)C₁₋₁₀アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)C₃₋₁₀シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのビスフェノール類、又はそれらの置換体[例えば、ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのハロゲン化ビスフェノール類、これらのハロゲン置換体に対応する低級アルキル置換体など]などが例示できる。これらの二価フェノールは単独で又は二種以上組合させて使用でき、ポリカーボネート樹脂は、単一の二価フェノールを用いたホモポリマー、または2種以上の二価フェノールを用いたコポリマーであってもよい。

【0017】好適な二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)C₁₋₈アルカンなどのビスフェノール類(特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、すなわちビスフェノールA)である。なお、ポリカーボネート樹脂(B-1)は、ビスフェノールAの一部又は全部を他の二価フェノールで置換して得られるホモポリカーボネート樹脂や共重合ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0018】さらに本発明で用いるポリカーボネート樹脂は、多官能性芳香族フェノール類を二価フェノールとともに用いてカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0019】ここで使用されるポリカーボネート樹脂の粘度は、特に限定されるものではなく、いずれを使用してもよいが、高流動性のポリカーボネート樹脂が外観に40対して良好である。

【0020】[ポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)]ポリカーボネート樹脂(B-1)と同様に、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET樹脂)(B-2)も好適に使用される。PET樹脂とは、少なくともテレフタル酸またはそのエステル形成誘導体を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素数2のアルキレングリコール(エチレングリコール)またはそのエステル形成誘導体を含むグリコール成分とを重縮合反応して得られるポリエチレンテレフタレート系樹脂であり、ホモPET樹脂に限らず、エチレンテレフタレート単位を60モル%以上

(特に75~95モル%程度)含有する共重合体(共重合PET樹脂)であつてよい。

【0021】共重合PET樹脂において、テレフタル酸およびそのエステル形成誘導体以外のジカルボン酸成分(コモノマー成分)としては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分(イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン、ジフェニルエーテルジカルボン酸などのC₆-12アリールジカルボン酸など)、脂肪族ジカルボン酸成分(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのC₄-16アルキルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などのC₅-10シクロアルキルジカルボン酸など)、芳香族ヒドロキシカルボン酸(ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフト酸など)、又はそれらのエステル形成性誘導体などが例示できる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいジカルボン酸成分(コモノマー成分)には、芳香族ジカルボン酸成分(特にイソフタル酸などのC₆-10アリールジカルボン酸)、脂肪族ジカルボン酸成分(特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのC₆-12アルキルジカルボン酸)が含まれる。

【0022】エチレングリコール以外のグリコール成分(コモノマー成分)としては、脂肪族ジオール成分[例えば、アルキレングリコール(プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオールなどのC₃-10アルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのポリオキシC₂₋₄アルキレングリコールなど)、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAなどの脂環式ジオールなど]、芳香族ジオール成分[ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニルなどの芳香族アルコール、ビスフェノールAのC₂₋₄アルキレンオキサイド付加体(例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体など)など]、又はそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらのグリコール成分も単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいグリコール成分(コモノマー成分)には、脂肪族ジオール成分(特に、C₃₋₆アルキレングリコール、ジエチレングリコールなどのポリオキシC₂₋₃アルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール)が含まれる。ホモPET樹脂および共重合PET樹脂は、それ单独で又は2種類以上混合して使用できる。

【0023】好ましいPET樹脂は、未変性ホモPET樹脂およびコモノマーユニットを含有する共重合PET樹脂(変性PET樹脂)である。共重合PBT樹脂においてコモノマーユニットの含有量は、5~40モル%、好ましくは10~30モル%程度の範囲から選択でき、

通常、5~25モル%程度である。さらに、共重合PET樹脂のコモノマーユニットは、芳香族ジカルボン酸残基(特に少なくともイソフタル酸残基)および脂肪族ジオール成分の残基(特に少なくともC₃₋₁₀アルキレングリコール残基、ポリオキシC₂₋₃アルキレングリコール残基)から選択された少なくとも一種である。共重合PET樹脂には、イソフタル酸共重合PET樹脂(イソフタル酸変性PET樹脂)などが含まれる。なお、PET樹脂としては、分岐PBT樹脂と同様に、芳香族多価カルボン酸成分及び/又はポリオール成分を用いて得られる分岐構造の熱可塑性PET樹脂も使用可能である。

【0024】PET樹脂の固有粘度は、オルトクロロフェノールを溶媒とし、濃度0.5重量%、25°Cにおいて、例えば、0.5~21/dl、好ましくは0.65~1.3dl/g、特に0.7~1.1dl/g程度である。

【0025】本発明においては、(B)成分として、ポリカーボネット樹脂(B-1)およびポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)のいずれを使用してもよく、両者を併用してもよい。ポリカーボネット樹脂(B-1)およびポリエチレンテレフタレート樹脂(B-2)の双方の樹脂は、充填剤(C)と組み合わせても、ともにGAI成形性、成形品の外観特性や均一性などに優れているので、(B)成分の種類は、所望する特性などに応じて、使い分けることができる。例えば、GAI成形によっても成形体のひけおよびそりが目立つ場合には、ポリカーボネット樹脂が好ましく、耐加水分解性、耐候性が必要な場合は、ポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

【0026】(B)成分の使用量は、GAI成形性などを損なわない範囲で選択でき、例えば、(A)成分100重量部に対して5~100重量部(例えば、10~100重量部)、好ましくは10~75重量部(例えば、15~50重量部)、特に10~50重量部程度である。(B)成分の使用量が少ないと、GAI成形時のガス圧入前の溶融樹脂の流動変形などに伴って、ヘジションマーク・油じわなどの表面外観不良を抑制することが困難であり、多すぎると、成形サイクルの増加、離型性的低下などが生じ、GAI成形上の問題が生じ易くなる。

【0027】[(C)充填剤](C)成分としての充填剤は補強剤や強化剤として機能し、高い機械強度・衝撃強度および耐熱性を有するGAI中空成形体を得るために有効である。前記(C)充填剤としては、繊維状充填剤(C-1)及び非繊維状充填剤(C-2)から選択された少なくとも一種の充填剤が使用でき、両者の混合物を使用してもよい。また、充填剤(C)としては有機充填剤も使用できるが、通常、無機充填剤が使用される。

【0028】充填剤(C)のうち繊維状充填剤(C-1)としては、例えば、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボ

ン繊維、セラミックス繊維（シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維など）、ウィスカ類、金属繊維（ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮など）などの無機質繊維状物質が挙げられる。代表的な繊維状充填剤は、ガラス繊維またはカーボン繊維である。なお、高融点有機質繊維状物質（芳香族ポリアミドなどのポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂など）も無機繊維状充填剤と同様に使用することができる。

【0029】非繊維状充填物（C-2）としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスピーズ、ガラス粉、珪酸塩（珪酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトなど）、金属酸化物（酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなど）、金属炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなど）、金属硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど）、セラミックス（多炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素など）、各種金属粉末が挙げられる。また、高融点樹脂や架橋樹脂の粉粒体（例えば、ポリアミド、フッ素樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋アミノ樹脂など）も使用できる。また、非繊維状充填物（C-2）のうち板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔などが挙げられる。

【0030】これらの充填剤のうち、繊維状充填剤（C-1）としては、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましい。非繊維状充填剤（C-2）としては、平均一次粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $0.5\sim1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度）の粉粒状または板状充填剤（例えば、ガラスピーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカおよびカオリン）が好ましい。

【0031】これらの充填剤は単独又は二種以上組合せて使用でき、前記繊維状充填剤（C-1）と非繊維状充填剤（C-2）とを組合せて使用してもよい。繊維状充填剤（特にガラス繊維またはカーボン繊維）と非繊維状充填剤（特に平均一次粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉粒状又は板状充填剤）との組合せは、特に高い機械的強度と寸法精度を有し、かつ良好な外観特性を有する中空成形品を得る上で好ましい。

【0032】これらの充填剤の使用に際して、必要ならば収束剤または表面処理剤を使用してもよい。収束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネット系化合物などの官能性化合物が含まれる。前記充填剤は予め表面処理または収束処理を施されていてもよく、材料調製の際に収束剤または表面処理剤を充填剤とともに添加してもよい。

【0033】充填剤（C）の使用量は、中空成形品の機械的強度、耐熱性などを損なわない範囲で選択でき、（A）成分100重量部に対して、5~80重量部、好ましくは10~50重量部、特に10~40重量部程度

である。充填剤の使用量が多すぎると成形品の表面特性を低下させ、少なすぎると機械的強度や耐熱性などを十分に向上できなくなる。なお、前記収束剤や表面処理剤の使用量は、充填剤に対して10重量%以下（例えば、0.01~10重量%）、好ましくは0.05~5重量%程度である。

【0034】前記（A）成分および（B）成分で構成された樹脂組成物と（C）充填剤とを組合わせると、高いGAI成形性が得られるだけでなく、（C）充填剤の浮き

10 出しのない良好な外観特性（表面均一性）を有するとともに、高い機械的強度・衝撃強度を有する中空成形体が得られる。また、ヘジテーションマーク・油じわなどによる表面外観特性の低下がなく、偏肉の少ない均一な肉厚の中空部品を得ることが可能である。

【0035】【その他の添加剤】本発明の組成物には、熱可塑性樹脂などに添加される一般的な添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、離型剤、染料や顔料などの着色剤、可塑剤などが例示できる。特に耐熱性や熱的安定性を向上させるための酸化防止剤、および離型剤の添加は効果的である。

【0036】なかでも、特に（D）リン系化合物の添加は、（A）PBT樹脂と（B）ポリカーボネート樹脂とのエスチル交換反応を抑制する効果が高く、高い熱安定性を保ち、かつガス圧入前の溶融樹脂の分解を抑制するので有効である。そのため、前記（D）リン系化合物を含む樹脂組成物を用いると、長期間に亘り安定したGAI成形が可能となる。（D）リン系化合物としては、主に

30 有機ホスファイトおよびリン酸金属塩が好適である。有機ホスファイトのうちスピロ環などを有する化合物としては、例えば、次のような化合物が例示できる。ジアルキルペンタエリストリールジフォスファイト〔例えば、ジステアリルペンタエリストリールジフォスファイトなどのジC₂₋₁₈アルキルペンタエリストリールジフォスファイトなど〕、ジフェニルペンタエリストリールジフォスファイト、ビス（アルキル置換フェニル）ペンタエリストリールジフォスファイト〔例えば、ビス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）ペンタエリストリールジフォ

40 スファイト、ビス（2,6-ジ-t-ブチルフェニル）ペンタエリストリールジフォスファイトなどのビス（ジC₁₋₆アルキルフェニル）ペンタエリストリールジフォスファイト；ビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリストリールジフォスファイト、ビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリストリールジフォスファイトなどのビス

（2,6-ジC₁₋₆アルキル-4-C₁₋₄アルキルフェニル）ペンタエリストリールジフォスファイトなど〕、テトラキス（フェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト、テトラキス（アルキル置換フェニル）-4,

11

4'-ビフェニレンホスファイト〔例えば、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイト、テトラキス(2,6-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイトなどのテトラキス(ジC₁₋₆アルキルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイト;テトラキス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイトなどのテトラキス(2,6-ジC₁₋₆アルキル-4-C₁₋₄アルキルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイト〕などが例示できる。

【0037】リン酸金属塩としては、例えば、第一りん酸カルシウム、第一りん酸マグネシウムなどのリン酸アルカリ土類金属塩、第一リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウムなどのリン酸アルカリ金属塩、又はそれらの水和物(1水和物など)などが挙げられる。これらのリン系化合物は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0038】リン系化合物(D)の添加量は、例えば、PBT樹脂(A)100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.01~2.0重量部、より好ましくは0.05~0.8重量部程度である。リン系化合物を添加しなかったり添加量が少ない場合には、上記の通りエステル交換反応により熱安定性が低下し、添加量が5重量部を超えると着色および添加剤由来のガスの影響が大きくなり、成形体の表面外観の品位が低下しやすい。

【0039】前記リン系化合物(D)は、より熱安定性を高めるため、ヒンダードフェノール類に代表される酸化防止剤と併用するのが効果的である。酸化防止剤は、ヒンダードフェノール類に限らず、リン系、アミン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤であってもよい。酸化防止剤としては、通常、ヒンダードフェノール類およびリン系酸化防止剤が使用される。

【0040】ヒンダードフェノール類には、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール;1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン;2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのアルキレンビス(t-ブチルフェノール)類;1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₂₋₁₀アルキレンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、グリセリントリス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₃₋₈アルキレントリオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];ペンタエリ

12

ストリールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₄₋₈アルキレンテトラオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];n-オクタデシル-3-(4',5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネートなどの長鎖アルキル基を有する(t-ブチルフェノール)プロピオネート類;ジステアリル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのリン酸エステル類が含まれる。

【0041】リン系酸化防止剤には、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどが含まれる。これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0042】前記酸化防止剤の含有量は、例えば、PBT樹脂100重量部に対して、0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.7重量部(特に0.05~0.5重量部程度)の範囲から選択できる。

【0043】本発明のGAI用樹脂組成物は、従来の樹脂組成物の調製法として一般に用いられる設備と方法、すなわち、本発明の樹脂組成物の構成成分を乾式又は湿式混合(特に溶融混練)することにより容易に調製できる。例えば、(1)本発明の組成物の構成成分を所定量一括混合して、一軸または二軸の押出し機で溶解混練し、目的組成のペレットを得る方法、(2)原材料投入口を2個以上有する一軸または二軸の押出し機で、第一番目の投入口から樹脂、安定剤、顔料成分などを投入し溶融混練した後、第二番目の原材料投入口から充填剤などを投入し、溶融混練して目的組成のペレットを得る方法などにより本発明の樹脂組成物を調製できる。

【0044】本発明の方法では、前記樹脂組成物を溶融して、金型キャビティ内に溶融樹脂を射出充填する工程と、溶融樹脂の射出過程または射出充填後に、ノズルやニードルにより窒素などの加圧ガスを溶融樹脂中に注入する工程とで構成されたガスアシスト射出成形法により中空部を有する成形品を成形する。前記射出充填工程で

13

は、成形体の中空部の容積に応じて、キャビティ容積よりも小さな量で溶融樹脂が射出充填される。前記射出充填工程において、図3に示されるように、ゲート3を通じて金型キャビティ1内に射出樹脂2が不均一に射出され流動変形すると、成形品にヘジテーションマークなどが生成し、外観特性を低下させる。これに対して、本発明の樹脂組成物を用いると、図2に示すように、射出樹脂2が流動変形せず、金型キャビティ1内で均一な形状に射出され（例えば、金型キャビティに対応した形状に射出され）、その形状を保持できる。そのため、肉厚が均一であるとともに、多重しづわ状のヘジテーションマークや油しづわの生成を抑制でき、表面が均一で外観特性に優れ、商品価値の高い中空成形品を得ることができる。

【0045】前記射出充填工程の後のガス注入工程では、図1に示されるように、不活性ガスが、可動式ガス注入用ニードル4から射出した溶融樹脂2内に注入され、溶融樹脂が膨脹して金型キャビティ1に対応した形状およびサイズの中空成形品が得られる。ガス注入工程の後、冷却して金型から取り出すことにより、図1に示されるように、中空部5を有する成形品6が得られる。なお、GAI成形は、従来公知のGAI用成形機を使用し、慣用の方法に準じて行うことができる。例えば、溶融樹脂の射出量は、金型キャビティ容積の30～80%、特に50～70%程度の範囲から選択してもよく、ガスの注入圧は、樹脂組成物の溶融粘度などに応じて、例えば、5～500kg/cm²、好ましくは10～300kg/cm²程度の範囲から選択してもよい。

【0046】本発明は、充填剤で強化されたPBT樹脂の特性を備えた中空成形体を得るのに有用である。特に高い機械的強度、高い外観特性および軽量化が必要とされる自動車内外装部品、オフィスオートメーション機器（OA機器）、家電機器の内部機構部品、外部カバー（ハウジングなど）などに好適に用いられる。

【0047】

【発明の効果】本発明では、PBT樹脂と、ポリカーボネート樹脂及び／又はPET樹脂と、充填剤とを組み合わせ、さらに必要に応じてリン系化合物を添加するので、GAI成形においてガス圧入前の溶融樹脂の流動変形を抑制できるとともに、充填剤の浮き出しを抑制できる。そのため、充填剤の浮き出しだけではなく、多重しづわ状のヘジテーションマーク・油しづわなどによる表面外観特性の低下や偏肉などが生じにくく、高い成形性で表面外観特性（表面均一性）および均一性に優れる中空部品を得ることができる。また、結晶性熱可塑性樹脂（エンジニアリングプラスチック）の一種であるPBT樹脂を用いても、GAI成形法の利点を最大限に活用しつつ、均一性、機械的強度・衝撃強度および耐熱性の高い中空成形体を効率よく製造することができる。

【0048】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明

50

14

するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

未変性ポリブチレンテレフタレート樹脂（A-1）100

重量部に対して、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂（B-1）30重量部、ガラス繊維（C-1）30重量部、さらにテトラキス（2,4-ジエチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト（D）0.

30重量部を添加し、2軸押出し機にて押出し、ペレット状樹脂組成物を調製した。得られたペレット状樹脂組成物を射出成形機のシリンダー内で溶融し、金型キャビティ内に噴出した。シリンダー、金型の温度はそれぞれ260°C、80°Cに調整し、樹脂の射出量はキャビティ容積の約70%である。金型キャビティ形状の概略を図1に示す。樹脂射出から2秒後に、圧力100kg/cm²の圧縮窒素ガスを、金型キャビティに配置した可動式ニードルから射出樹脂内に注入して、樹脂を膨脹させ、金型キャビティに転写させた。その後、ガスによる圧縮加圧状態を解除し、さらに金型を冷却して成形品を取り出した。

【0049】得られた成形品の表面状態（ヘジテーション・油しづわ）、偏肉の程度を観察し、下記点数をつけることにより評価した。

（1）表面外観

1：充填剤の表面浮き出し、ヘジテーション・油しづわがなく、外観が良好

2：流動末端に充填剤の表面浮き出し及び油しづわが多少見られるものの、全体的に外観が良好である

3：ヘジテーション跡・油しづわ跡は余り見られないものの、充填剤の浮き出しが見られる

4：充填剤の浮き出し、ヘジテーション跡・油しづわ跡が見られ、十分に金型転写していない

5：ガス漏れが生じ、所定の形状が得られない。また全体に充填剤の浮き出しが見られる

（2）偏肉

1：ほぼ均一にガスが充填され、2～3mm程度の均一な肉厚である

2：流動末端に1mm程度の薄肉箇所が見られるものの、全体的には均一な肉厚である

3：厚肉部5mm程度、薄肉部1mm程度と偏肉部位が2～3個所みられる

4：極端な薄肉箇所があり偏肉が顕著である。又は一部ガス漏れ跡が見られるまた、成形品の下記の特性についても評価した。

【0050】（3）曲げ弾性率：ASTM D-790に準じて測定した。

（4）W/N アイソット衝撃強度：ノッチ付きアイソット衝撃強度をASTMD-256に準じて測定した。

【0051】実施例2

実施例1のポリカーボネート樹脂の使用量を15重量部とする以外、実施例1と同様にして中空成形品の特性を

15

評価した。

【0052】実施例3

実施例1のガラス繊維(C-1)30重量部に代えて、実施例1のガラス繊維(C-1)15重量部と平均一次粒子径3μmのタルク(C-2)15重量部とを併用添加する以外、実施例1と同様にして中空成形品の特性を評価した。

【0053】実施例4

実施例3のポリカーボネート樹脂に代えて、未変性ポリエチレンテレフタレート樹脂を用いる以外、実施例3と同様にして中空成形品の特性を評価した。

【0054】実施例5

実施例1の未変性ポリブチレンテレフタレート樹脂に代えて、テレフタル酸の12モル%をイソフタル酸で置換した12モル%イソフタル酸変性ポリブチレンテレフタレート共重合体を用いる以外、実施例1と同様にして中空成形品の特性を評価した。

【0055】実施例6

実施例3のポリカーボネート樹脂に代えて、12モル%イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート共重合体を用いる以外、実施例3と同様にして中空成形品の特性を評価した。

【0056】実施例7

*
表1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリブチレンテレフタレート	(重量部)	100	100	100	100			100	100
変性ポリブチレンテレフタレート	(重量部)					100	100		
ポリカーボネート	(重量部)	30	15	30		30	30	30	30
ポリエチレンテレフタレート	(重量部)				30				
ガラス繊維(C-1)	(重量部)	30	30	15	15	30	15	10	
タルク(C-2)	(重量部)			15	15		15	10	20
リン系化合物①	(重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
GAI射出成形性	外観性	2	3	1	1	1	1	1	1
	範内性	2	2	2	2	2	1	2	1
曲げ弾性率	(MPa)	7300	7400	6000	6200	7550	6150	5500	5100
W/N Izod衝撃強度	(J/m)	83	78	60	55	61	58	46	35

【0064】

※※【表2】

17

18

表2

		比較例			
		1	2	3	4
ポリブチレンテレフタレート	(重量部)	100	100	100	
変性ポリブチレンテレフタレート	(重量部)				100
ポリカーボネート	(重量部)		30		
ポリエチレンテレフタレート	(重量部)				
ガラス繊維(C-1)	(重量部)	30		15	15
タルク(C-2)	(重量部)			15	15
リン系化合物(D)	(重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3
G A I 射出成形性	外観性	5	1	4	3
	幅内性	4	2	4	3
曲げ弾性率	(MPa)	7500	2600	6100	6250
W/N Izod衝撃強度	(J/m)	75	26	55	55

表から明らかなように、実施例では、表面外観特性および均一性に優れ、機械的強度の高い中空成形品が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明および実施例1で得られた中空成形品の概念図である。

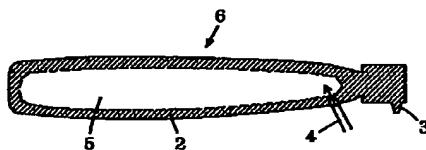
【図2】図2は本発明および実施例1においてガス圧入前の溶融樹脂の状態を示す概念図である。

* 【図3】図3は従来技術および比較例1においてガス圧入前の溶融樹脂の状態を示す概念図である。

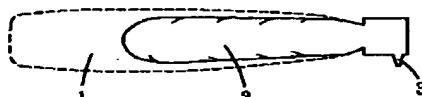
【符号の説明】

- 1…金型キャビティ
- 2…射出溶融樹脂
- 4…ガス注入用ニードル
- 5…中空部
- 6…成形品

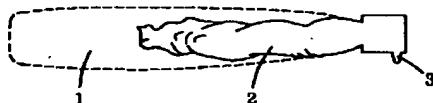
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

B 29 K 69:00

B 29 L 22:00

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 00:11:58 JST 03/03/2007

Dictionary: Last updated 02/09/2007 / Priority: 1. Chemistry

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) At least polybutyrene terephthalate resin, a kind of resin chosen from (B) polycarbonate resin (B-1) and polyethylene terephthalate resin (B-2), and the resin composition thing for gas assistant injection molding which consists of bulking agents (C).

[Claim 2] (A) The resin composition thing for gas assistant injection molding according to claim 1 which contains at least a kind of resin 5 chosen from (B) polycarbonate resin (B-1) and polyethylene terephthalate resin (B-2) - 100 weight parts to a polybutyrene-terephthalate-resin 100 weight part.

[Claim 3] The resin composition thing for gas assistant injection molding according to claim 1 or 2 which is copolymerization resin with which polybutyrene terephthalate resin (A) contains a comonomer unit.

[Claim 4] Claim 1 whose polybutyrene terephthalate resin (A) is copolymerization resin containing 5 - 40mol% of a comonomer unit - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of three.

[Claim 5] Claim 1 which is copolymerization resin with which polybutyrene terephthalate resin (A) contains isophthal acid residue and/or an alkylene glycol residue as a comonomer unit - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of four.

[Claim 6] Claim 1 which is copolymerization resin with which polyethylene terephthalate resin (B-2) contains a comonomer unit - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of five.

[Claim 7] A bulking agent (C) consists of a fibrous filler (C-1) and/or a non-fibrous filler (C-2). the fibrous filler (C-1) was chosen from glass fiber and carbon fiber -- [it is a kind at least and] a non-fibrous filler (C-2) -- an average of 1 -- Claim 1 which was chosen from the shape of a powder or tabular bulking agent not more than order particle diameter 20micrometer and which is a kind at least - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one

clause of six.

[Claim 8] Claim 1 as which the non-fibrous filler (C-2) was chosen from a glass bead, a milled fiber, a talc, mica, and kaolin and which is a kind at least - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of seven.

[Claim 9] (A) Claim 1 which contains a bulking agent (C) 5 - 80 weight parts to a polybutyrene-terephthalate-resin (A) 100 weight part - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of eight.

[Claim 10] (A) Claim 1 which contains a bulking agent (C) 10 - 40 weight parts to a polybutyrene-terephthalate-resin (A) 100 weight part - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of nine.

[Claim 11] Furthermore, Claim 1 containing (D) phosphorus system compound - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of ten.

[Claim 12] (A) Claim 1 which contains (D) phosphorus system compound 0.01 - 5 weight parts to a polybutyrene-terephthalate-resin 100 weight part - the resin composition thing for gas assistant injection molding given in one clause of 11.

[Claim 13] How to fabricate the mold goods which carry out gas assistant injection molding to the clause of Claim 1 - either of 12 using the resin composition thing of a description, and have a hollow part.

[Claim 14] The blow molding article which consisted of Claim 1 - a resin composition thing given in one clause of 12, and was fabricated by the gas assistant molding method.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the gas assistant injection-molding method and mold goods using the resin composition thing for gas assistant injection molding (GAI shaping is only called hereafter) which gives the stable moldability, the outstanding appearance, and a uniform thick blow molding article, and this resin composition thing.

[0002]

[Description of the Prior Art] [shaping] while GAI shaping carries out injection restoration of the melting resin into metal pattern KYABITEI It is the shaping method which pours in pressurization gas, such as nitrogen, into melting resin in metal pattern KYABITEI, and forms a hollow part in mold goods with the needle arranged at some nozzle metallurgy types prepared at the tip of an injection machine after the completion of injection restoration in the middle of the injection. This GAI molding method is molding technique which attracts attention especially these days from the feature of neither a surface sink (sink mark) nor **** occurring, but being able to manufacture mold goods that it is lightweight and inexpensive moreover.

[0003] Moreover, the demand of GAI mold goods which has characteristics, such as mechanical hardness, a heat-resisting property, and chemical resistance, is increasing, and the case where GAI shaping-ization of crystalline thermoplastics (engineering plastics) is required has arisen in recent years. Since it has high mechanical hardness and a high heat-resisting property especially, GAI shaping of the polybutyrene terephthalate resin strengthened with the inorganic bulking agent is expected.

[0004] Since [however,] it is high crystallinity when GAI shaping of the polybutyrene terephthalate resin strengthened with the inorganic bulking agent is carried out It is not only easy to produce multiplex crease-like poor surface appearance, thickness deviation, etc. of a HEJITESHON mark and ***** etc. in mold goods, but in connection with flow modification of melting resin in front of gas injection, an inorganic bulking agent looms in the surface of a blow molding article, and it reduces appearance characteristics. Furthermore, a gas leak arises from a thin-walled part, and a homogeneous high blow molding article may not be obtained.

[0005] In addition, giving thermal stability to a polyalkylene terephthalate resin is indicated by JP,S58-91761,A by addition of bis(alkylphenyl) pentaerythritol diphosphite. The resin composition thing which added bis(2, 6-G t-butyl 4-alkylphenyl) PENTAE list reel diphosphite to the synthetic resin is indicated by JP,S56-152863,A. furthermore, [JP,S63-265949,A] The resin composition thing which added bis(2, 6-G t-butyl 4-alkylphenyl) PENTAE list reel diphosphite is indicated to the polymer blend which consisted of polyester resin (polybutyrene terephthalate resin etc.) and polycarbonate resin. However, reference is not made at all by these articles about GAI shaping.

[0006]

[Problem to be solved by the invention] Therefore, there is the purpose of this invention in providing acquiring a uniform blow molding object with little thickness deviation with a GAI molding method with a useful resin composition thing and the shaping method while a bulking agent looms, and it is poor and has good surface appearance. There are other purposes of this invention in providing manufacturing efficiently homogeneity, mechanical hardness, and a heat-resistant high blow molding object with a useful resin composition thing and the shaping method, utilizing the advantage of a GAI molding method for the maximum. The purpose of further others of this invention is excellent in surface appearance characteristics (surface homogeneity), and there is in offering a uniform blow molding article.

[0007]

[Means for solving problem] In order to attain said purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, when a specific polybutyrene-terephthalate-resin constituent material containing a bulking agent was used, this invention persons find out that it is very suitable to obtain good surface appearance and uniform thick GAI mold goods, and came to complete this invention. That is, the resin composition thing for gas assistant injection molding of this

invention consists of (A) polybutyrene terephthalate resin, (B) polycarbonate resin (B-1) and/or polyethylene terephthalate resin (B-2), and a (C) bulking agent. (A) The rate of a component and the (B) component is $(B)/(A) = 5/100 - 100 / 100$ (weight part) grade. (A) Polybutyrene terephthalate resin and polyethylene terephthalate resin (B-2) may be copolymerization resin which has a comonomer unit. (A) The rate of a component and the (C) component is $(C)/(A) = 5/100 - 80 / 100$ (weight part) grade. In order to raise shaping stability, the resin composition thing may contain (D) phosphorus system compound if needed further. The blow molding article which carried out gas assistant injection molding using said resin composition thing, and consisted of a method of fabricating the mold goods which have a hollow part, and said resin composition thing, and was fabricated by the gas assistant molding method is also contained in this invention.

[0008]

[Mode for carrying out the invention] Below, the composition component of the resin composition thing of this invention is explained in detail.

[(A) Polybutyrene terephthalate resin] [polybutyrene terephthalate resin / (PBT resin) / which is basic resin of the resin composition thing of this invention / (A)] The dicarboxylic acid component which contains terephthalic acid or its ester formation derivatives (lower alcohol ester etc.) at least, It is polybutylene terephthalate system resin obtained by carrying out the polycondensation of the glycol component which contains alkylene glycol (1, 4-butanediol) or its ester formation derivative of a carbon number 4 at least. PBT resin -- not only gay PBT resin but a butylene terephthalate unit -- more than 60 mol % (especially 75-95mol % about) -- you may be the copolymer (copolymerization PBT resin) to contain.

[0009] In copolymerization PBT resin, as dicarboxylic acid components other than terephthalic acid and its ester formation derivative (comonomer component) For example, an aromatic-dicarboxylic-acid component (C6-12 aryl dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, phthalic acid, naphtha range carvone, and diphenyl ether dicarboxylic acid etc.), Aliphatic series dicarboxylic acid components (C5-10 cycloalkyl dicarboxylic acid, such as C4-16 alkyl dicarboxylic acid, such as succinic acid, adipic acid, azelaic acid, and sebacic acid, and cyclohexane dicarboxylic acid etc.) or those ester formation nature derivatives can be illustrated. These dicarboxylic acid components are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. An aromatic-dicarboxylic-acid component (especially C6-10 aryl dicarboxylic acid, such as isophthalic acid) and an aliphatic series dicarboxylic acid component (especially C6-12 alkyl dicarboxylic acid, such as adipic acid, azelaic acid, and sebacic acid) are contained in a desirable dicarboxylic acid component (comonomer component).

[0010] As glycol components other than 1 and 4-butanediol (comonomer component) for example, aliphatic series diol component [(ethylene glycol --), for example, alkylene glycol

Propylene glycol, trimethylene glycol, 1, 3-butylene glycol, C2 -10 alkylene glycol, such as hexamethylene glycol, neopentyl glycol, 1, and 3-octanediol, Polyoxy C2-4, such as diethylene glycol, triethylene glycol, and dipropylene glycol Alkylene glycol etc.,], such as alicyclic diols, such as cyclohexane dimethanol and hydrogenation bisphenol A, Aromatic alcohol, such as aromatic series diol component [bisphenol A, 4, and 4'-dihydroxy biphenyl, C2-4 of bisphenol A] or those ester formation nature derivatives, such as alkylene oxide adducts (for example, 2mol of ethyleneoxide adduct of bisphenol A, 3mol of propylene oxide adduct of bisphenol A, etc.), etc. are mentioned. It is independent, or they can be used, combining two or more sorts of these glycol components. An aliphatic series diol component (it is C2-6 especially alicyclic diols, such as polyoxy C2-3 alkylene glycol, such as alkylene glycol and diethylene glycol, and cyclohexane dimethanol) is contained in a desirable glycol component (comonomer component).

[0011] Each of gay PBT resin generated according to the polycondensation which uses said compound as a monomer component, or copolymerization PBT resin can be used as a (A) component of this invention. Gay PBT resin and copolymerization PBT resin are independent respectively, or two or more kinds can use them, mixing. Moreover, concomitant use with denaturation PBT resin (gay PBT resin) and copolymerization PBT resin is also useful at last.

[0012] Desirable PBT resin is copolymerization PBT resin (denaturation PBT resin) containing a comonomer unit. in copolymerization PBT resin -- the content of a comonomer unit -- 5-40mol % -- it can choose from the range of about 10-30 mol % preferably, and is usually about 5-25 mol %. When such copolymerization PBT resin was used and resin is injected using GAI shaping, there is little flow modification before gas injection, good appearance is formed and there is also little thickness deviation of a blow molding object. [furthermore, the comonomer unit of copolymerization PBT resin] it was chosen from the aromatic-dicarboxylic-acid residue (especially at least isophthal acid residue) and the residue (it is C2-10 alkylene-glycol residue and polyoxy C2-3 especially at least alkylene glycol residue) of an aliphatic series diol component -- it is a kind at least. As PBT resin, the thermoplastic branching PBT resin which belongs under the category of copolymerization PBT resin can also be used. Branching PBT resin is polyester resin which makes a subject what is called polybutylene terephthalate or a butylene terephthalate monomer, and has branching structure by a reaction with a polyfunctional compound. As a polyfunctional compound, aromatic series multivalent carboxylic acid components (trimesic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, these alcoholic ester, etc.) and polyol ingredients (glycerol, trimethylethane, trimethylol propane, pentaerythritol, etc.) can be illustrated.

[0013] The intrinsic viscosity of PBT resin uses o-KURORU phenol as a solvent, and is about 0.7-1.0 dl/g 0.7 to 1.5 dl/g especially preferably 0.6 to 2 dl/g in 0.5 weight % of concentration, and 25 degrees C.

[0014] The 1st special feature of this invention is at the point which combines at least a kind of resin (B) chosen from said PBT resin (A), and polycarbonate resin (B-1) and polyethylene terephthalate resin (B-2). By being independent, or combining this specific resin (B), and carrying out addition combination at (A) PBT resin, even if there are few HEJITESHON marks of the shape of a multiplex crease of GAI mold goods and they use together with a bulking agent (C), it is possible to raise the appearance of a Plastic solid. Since especially polycarbonate resin is amorphism nature, crystallization velocity is lowered to PBT resin by carrying out addition combination, flow modification of resin in front of gas injection is controlled sharply, and the Plastic solid of the outstanding surface appearance is easy to be acquired, and it can also raise metal pattern transcription nature. Moreover, since polycarbonate resin's own contraction is small, the surface sink phenomenon of mold goods can also be controlled.

[0015] [Polycarbonate resin (B-1)] [polycarbonate resin (B-1)] Solvent method (that is, under existence of a well-known acid acceptor and a regulator in solvents, such as a methylene chloride) It can manufacture by the reaction of dihydric phenol and a carbonate precursor like carbonyl chloride, and an ester exchange reaction (reaction of dihydric phenol and a carbonate precursor like diphenyl carbox NETO).

[0016] As dihydric phenol, for example Hydroquinone, 4, and 4'-dihydroxydiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl) C1 -10 alkane, bis(4-hydroxyphenyl) C3 -10 cycloalkane, Bis(4-hydroxyphenyl) sulfide, bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, bisphenol, such as bis(4-hydroxyphenyl) sulfoxide and bis(4-hydroxyphenyl) ether, or those substitution product [-- for example,], such as a low-grade alkylation object corresponding to halogenation bisphenol, such as bis(3, 5-dibromo 4-hydroxyphenyl) propane and bis(3, 5-dichloro 4-hydroxyphenyl) propane, and these halogenation objects, etc. can be illustrated. These dihydric phenol may be independent, or it can be used, combining it two or more sorts, and polycarbonate resin may be a homopolymer using single dihydric phenol, or a copolymer using two or more sorts of dihydric phenol.

[0017] Suitable dihydric phenol is bis(4-hydroxyphenyl) C1-8. It is bisphenol, especially 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, i.e., bisphenol A, such as alkane. In addition, polycarbonate resin (B-1) may be gay polycarbonate resin and copolymerization polycarbonate resin which are obtained by replacing some or all of bisphenol A by other dihydric phenol.

[0018] Polyfunctional aromatic series phenols may be used for the polycarbonate resin furthermore used by this invention with dihydric phenol, and it may be a carbonate precursor and thermoplastic random branching polycarbonate resin made to react.

[0019] Although the viscosity in particular of the polycarbonate resin used here is not limited and any may be used for it, its polycarbonate resin of high flowability is good to appearance.

[0020] [Polyethylene terephthalate resin (B-2)] Polyethylene terephthalate resin (PET resin) (B-2) as well as polycarbonate resin (B-1) is used suitably. The dicarboxylic acid component

which contains terephthalic acid or its ester formation derivative at least with PET resin. It is polyethylene terephthalate system resin obtained by carrying out the polycondensation reaction of the glycol component which contains alkylene glycol (ethylene glycol) or its ester formation derivative of a carbon number 2 at least. not only gay PET resin but an ethylene terephthalate unit -- more than 60 mol % (especially 75-95mol % about) -- you may be the copolymer (copolymerization PET resin) to contain.

[0021] In copolymerization PET resin, as dicarboxylic acid components other than terephthalic acid and its ester formation derivative (comonomer component) For example, an aromatic-dicarboxylic-acid component (C6-12 aryl dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, phthalic acid, naphtha range carvone, and diphenyl ether dicarboxylic acid etc.), An aliphatic series dicarboxylic acid component (C5-10 cycloalkyl dicarboxylic acid, such as C4-16 alkyl dicarboxylic acid, such as succinic acid, adipic acid, azelaic acid, and sebacic acid, and cyclohexane dicarboxylic acid etc.), Aromatic hydroxycarboxylic acid (hydroxybenzoic acid, hydroxy naphthoic acid, etc.) or those ester formation nature derivatives can be illustrated. These dicarboxylic acid components are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. An aromatic-dicarboxylic-acid component (especially C6-10 aryl dicarboxylic acid, such as isophthalic acid) and an aliphatic series dicarboxylic acid component (especially C6-12 alkyl dicarboxylic acid, such as adipic acid, azelaic acid, and sebacic acid) are contained in a desirable dicarboxylic acid component (comonomer component).

[0022] As glycol components other than ethylene glycol (comonomer component) aliphatic series diol component [(propylene glycol --), for example, alkylene glycol Trimethylene glycol, 1, 3-butylene glycol, hexamethylene glycol, C3 -10 alkylene glycol, such as neopentyl glycol, 1, and 3-octanediol, Polyoxy C2-4, such as diethylene glycol, triethylene glycol, and dipropylene glycol Alkylene glycol etc.,], such as alicyclic diols, such as cyclohexane dimethanol and hydrogenation bisphenol A, Aromatic alcohol, such as aromatic series diol component [bisphenol A, 4, and 4'-dihydroxy biphenyl, C2-4 of bisphenol A] or those ester formation nature derivatives, such as alkylene oxide adducts (for example, 2mol of ethyleneoxide adduct of bisphenol A, 3mol of propylene oxide adduct of bisphenol A, etc.), etc. are mentioned. It is independent, or they can be used, combining two or more sorts of these glycol components. An aliphatic series diol component (it is C3-6 especially alicyclic diols, such as polyoxy C2-3 alkylene glycol, such as alkylene glycol and diethylene glycol, and cyclohexane dimethanol) is contained in a desirable glycol component (comonomer component). Gay PET resin and copolymerization PET resin are independent respectively, or two or more kinds can use them, mixing.

[0023] Desirable PET resin is copolymerization PET resin (denaturation PET resin) containing native gay PET resin and a comonomer unit. in copolymerization PBT resin -- the content of a comonomer unit -- 5-40mol % -- it can choose from the range of about 10-30 mol % preferably,

and is usually about 5-25 mol %. [furthermore, the comonomer unit of copolymerization PET resin] it was chosen from the aromatic-dicarboxylic-acid residue (especially at least isophthalic acid residue) and the residue (it is C3-10 alkylene-glycol residue and polyoxy C2-3 especially at least alkylene glycol residue) of an aliphatic series diol component -- it is a kind at least. Isophthalic acid copolymerization PET resin (isophthalic acid denaturation PET resin) etc. is contained in copolymerization PET resin. In addition, as PET resin, thermoplastic PET resin of the branching structure acquired using an aromatic series multivalent carboxylic acid component and/or a polyol ingredient as well as branching PBT resin is usable.

[0024] The intrinsic viscosity of PET resin uses alt.chlorophenol as a solvent, and is about 0.7-1.1 dl/g 0.65 to 1.3 dl/g especially preferably 0.5 to 2 l/g in 0.5 weight % of concentration, and 25 degrees C.

[0025] In this invention, as a (B) component, any of polycarbonate resin (B-1) and polyethylene terephthalate resin (B-2) may be used, and both may be used together. [resin of the both sides of polycarbonate resin (B-1) and polyethylene terephthalate resin (B-2)] Since it both excels in GAI moldability, the appearance characteristics of mold goods, homogeneity, etc. even if it combines with a bulking agent (C), the kind of (B) component can be properly used according to the characteristics for which it asks. For example, when the surface sink and **** of a Plastic solid are conspicuous with GAI shaping, polycarbonate resin is desirable, and when hydrolysis-proof nature and weatherability are required, polyethylene terephthalate resin is desirable.

[0026] (B) being able to choose the amount of the component used in the range which does not spoil GAI moldability etc., for example, receiving a (A) component 100 weight part -- a 5 - 100 weight part (for example, 10 - 100 weight part) -- desirable -- 10 - 75 weight part (for example, 15 - 50 weight part) -- it is 10 - 50 weight part grade especially. (B) if it is difficult to control the poor surface appearance of a HEJITESHON mark and ***** in connection with flow modification of melting resin in front of the gas injection at the time of GAI shaping etc. if there is little amount of the component used and there are [too many] The increase in a molding cycle, the fall of a mold-release characteristic, etc. arise, and it becomes easy to produce the problem of GAI shaping.

[0027] [(C) Bulking agent] The bulking agent as a (C) component is effective in order to acquire the GAI blow molding object which functions as a reinforcer or a strengthening agent and has machine hardness, high impact strength, and a high heat-resisting property. As the aforementioned (C) bulking agent, at least a kind of bulking agent chosen from the fibrous filler (C-1) and the non-fibrous filler (C-2) can be used, and both mixture may be used. Moreover, although an organic bulking agent can also be used as a bulking agent (C), an inorganic bulking agent is usually used.

[0028] Among bulking agents (C), as a fibrous filler (C-1) for example, glass fiber, an asbestos

fiber, carbon fiber, and ceramic fiber (silica alumina fiber --) Inorganic fiber-like substances, such as whiskers, metal fibers, etc. (stainless steel, an aluminium, titanium, copper, brass, etc.), such as a zirconia fiber, a boron nitride fiber, silicon nitride fiber, a boron fiber, and a potassium titanate fiber, are mentioned. A typical fibrous filler is glass fiber or carbon fiber. In addition, high-melting point organic matter fibrous materials (polyamide, such as aromatic polyamide, a fluororesin, an acrylate resin, etc.) as well as an inorganic fiber-like bulking agent can be used.

[0029] As un-fibrous packing (C-2), for example Carbon black, silica, quartz powder, a glass bead, glass powder, and silicate (a calcium silicate and kaolin --) metal oxides (iron oxide --), such as a talc, Clay, diatomaceous earth, and UORASUTONAITO Metallic carbonate (calcium carbonate, magnesium carbonate, etc.), metal sulfate (calcium sulfate, barium sulfate, etc.), Ceramics Sub-Division, and various metal powder (many silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, etc.), such as titanium oxide, zinc oxide, and alumina, are mentioned. Moreover, the particulate matters (for example, polyamide, a fluororesin, a bridge formation acrylate resin, a bridge formation amino resin, etc.) of high-melting point resin or bridge formation resin can also be used. Moreover, as a tabular bulking agent, mica, a glass flake, various kinds of metallic foils, etc. are mentioned among un-fibrous packing (C-2).

[0030] As a fibrous filler (C-1), glass fiber and carbon fiber are desirable among these bulking agents. as a non-fibrous filler (C-2) -- an average of 1 -- the shape of a powder or tabular bulking agent (for example, a glass bead, a milled fiber, a talc, mica, and kaolin) not more than order particle diameter 20micrometer (for example, 0.5-15 micrometers, preferably about 1.0-10 micrometers) is desirable.

[0031] these bulking agents are independent -- or two or more sorts can be used combining and you may use it combining said fibrous filler (C-1) and a non-fibrous filler (C-2). The combination of a fibrous filler (especially glass fiber or carbon fiber) and a non-fibrous filler (especially first [an average of] particle diameter the shape of a powder or a tabular bulking agent of 20 micrometers or less) is desirable when obtaining the blow molding article which has high mechanical hardness and dimensional accuracy especially, and has good appearance characteristics.

[0032] When using these bulking agents, as long as it is required, you may use a convergence agent or a finishing agent. As a convergence agent or a finishing agent, functionality compounds, such as epoxy compound, an isocyanate system compound, the Silang system compound, and a titanate compound, are contained, for example. A surface treatment or convergence treatment may be beforehand performed to said bulking agent, and it may add a convergence agent or a finishing agent with a bulking agent in the case of material preparation.

[0033] can choose the amount of the bulking agent (C) used in the range which does not spoil

the mechanical hardness of a blow molding article, a heat-resisting property, etc., and it receives a (A) component 100 weight part -- 5 - 80 weight part -- desirable -- 10 - 50 weight part -- it is 10 - 40 weight part grade especially. If there is too much amount of the bulking agent used, the surface property of mold goods will be reduced, and when too small, it becomes impossible to fully improve mechanical hardness, a heat-resisting property, etc. In addition, the amount of said convergence agent or the finishing agent used is about 0.05 to 5 weight % preferably to a bulking agent 10 or less (for example, 0.01 to 10 weight %) weight %.

[0034] When the resin composition thing and the (C) bulking agent which consisted of an aforementioned (A) component and a (B) component are combined, while having the good appearance characteristics (surface homogeneity) where the (C) bulking agent comes up and which high GAI moldability is not only obtained, but are not The blow molding object which has high mechanical hardness and impact strength is acquired. Moreover, it is possible for there to be no fall of the surface appearance characteristics by a HEJITESHON mark and *****, and to obtain the hollow parts of uniform thickness with little thickness deviation.

[0035] [Other additives] To the constituent of this invention, you may add the common additive added by thermoplastics etc. As an additive, colorants, such as stabilizers (an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a thermostabilizer, etc.), an antistatic agent, a flame retarder, lubricant, a release agent, a color, and a pigment, a plasticizer, etc. can be illustrated, for example. Addition of the antioxidant for raising especially a heat-resisting property and thermal stability and a release agent is effective.

[0036] Especially, its effect which inhibits the ester exchange reaction of (A) PBT resin and (B) polycarbonate resin is high, and since especially addition of (D) phosphorus system compound maintains high thermal stability and controls disassembly of melting resin in front of gas injection, it is effective. Therefore, if the resin composition thing containing the phosphorus system compound (aforementioned [D]) is used, GAI shaping continued and stabilized at the long period of time will be attained. (D) As a phosphorus system compound, organic phosphite and a phosphoric acid metal salt are mainly suitable. As a compound which has a spiro ring etc. among organic phosphite, the following compounds can be illustrated, for example. Dialkyl PENTAERISU Trier diphosphite [for example, JI C2-18 alkyl PENTAERISU Trier diphosphite, such as distearyl PENTAERISU Trier diphosphite,] etc., diphenyl PENTAERISU-Trier diphosphite and bis(alkylation phenyl) PENTAE list reel diphosphite [-- for example, A screw Bis(JI C1-6 alkylphenyl) PENTAE list reel diphosphite, such as PENTAE list reel diphosphite and bis(2, 6-G t-butylphenyl) PENTAE list reel diphosphite; A screw (2, 4-G t-butylphenyl) PENTAE list reel diphosphite, (2, 6-G t-butyl 4-methylphenyl)], such as bis(2 and 6-JI C1-6 alkyl 4-C1-4 alkylphenyl) PENTAE list reel diphosphite, such as bis(2, 6-G t-butyl 4-ethyl phenyl) PENTAE list reel diphosphite, tetrakis (phenyl)-4 and 4'-biphenylene phosphite, tetrakis (alkylation phenyl)-4, and 4'-biphenylene phosphite [-- for example, Tetrakis (2, 4-G t-

buthylphenyl)-4 and 4'-biphenylene phosphite, Tetrakis Tetrakis (JI C1-6 alkylphenyl)-4, such as (2 and 6-G t-buthylphenyl)-4 and 4'-biphenylene phosphite, 4'-biphenylene phosphite; Tetrakis (2, 6-G t-butyl 4-methylphenyl)-4, Tetrakis (2 and 6-JI C1-6 alkyl 4-C1-4 alkylphenyl)-4, such as 4'-biphenylene phosphite, and 4'-biphenylene phosphite] etc. can be illustrated.

[0037] As a phosphoric acid metal salt, phosphoric acid alkali metal salts, such as phosphoric acid alkaline earth metal salt, such as the first phosphoric acid calcium and the first phosphoric acid magnesium, the first sodium phosphate, and the first potassium phosphate, or those hydrates (one hydrate etc.) are mentioned, for example. These phosphorus system compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0038] the amount of addition of a phosphorus system compound (D) receives a PBT (resin A) 100 weight part, for example -- 0.01 - 5 weight part -- desirable -- a 0.01 - 2.0 weight part -- it is a 0.05 - 0.8 weight part grade more preferably.. A phosphorus system compound is not added, or when there are few amounts of addition, thermal stability falls by an ester exchange reaction as above-mentioned, if the amount of addition exceeds 5 weight parts, the influence of the gas of coloring and additive origin will become large, and the grace of the surface appearance of a Plastic solid will fall easily.

[0039] As for said phosphorus system compound (D), it is effective to use together with the antioxidant represented by hindered phenols in order to raise thermal stability more.

Antioxidants may be not only hindered phenols but a phosphorus system, an amine system, a sulfur system, a hydroquinone system, and a quinoline system antioxidant. As an antioxidant, hindered phenols and a phosphorus system antioxidant are usually used.

[0040] hindered phenols -- a 2, 6-G t-butyl p-cresol;1, 3, 5-bird methyl 2 and 4, and 6-tris (3, 5-G t-butyl 4-hydroxybenzyl) benzene;2 and 2'-methylene screw (4-methyl 6-t-butylphenol --) A 4 and 4'-methylene screw (2, 6-G t-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis C2-10 alkylene diol screw [3- (3-methyl 6-t-butylphenol) etc. -- [alkylene bis(t-butylphenol);1 and 6-hexandiol screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate] etc.] Propionate], (3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) Glycerol tris [3- (3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) C3-8, such as propionate] Alkylene triol screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate]; Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) C4-8, such as propionate] Alkylene tetra-all screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate]; Triethylene glycol screw [3- (3-t-butyl 5-methyl 4-hydroxyphényl) JI or bird oxy-C2-4, such as propionate] Alkylene diol screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate];n-octadecyl 3- Propionate, n-octadecyl 3-(4'-hydroxy 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, (4' and 5'-G t-butylphenol) Stearyl 2- The propionate which has long chain alkyl groups, such as propionate, (t-butylphenol); (3, 5-G t-butyl 4-hydroxy phenol) Phosphoric ester, such as distearyl 3 and 5-G t-butyl 4-hydroxybenzyl phosphonate, is contained.

[0041] In a phosphorus system antioxidant, for example Triphenyl phosphite, tris nonyl phenyl

phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl 6-t-butylphenyl) JITORIDESHIRU phosphite, tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl 4-methylphenyl) phosphite, etc. are contained. these antioxidants -- a kind -- or two or more sorts can be used together.

[0042] the content of said antioxidant receives a PBT resin 100 weight part, for example -- 0.01 - 1 weight part -- it can choose from the range of a 0.05 - 0.7 weight part (especially 0.05 - 0.5 weight part grade) preferably.

[0043] The resin composition thing for GAI of this invention can prepare easily the composition component of the equipment generally used as the method of preparation of the conventional resin composition thing, and a method, i.e., the resin composition thing of this invention, dry type or by carrying out wet blending (especially melting kneading). [with for example, the extruder of one axis which has the method of carrying out specified quantity package mixing of the composition component of the constituent of (1) this invention, carrying out dissolution kneading with the extruder of one axis or two axes, and obtaining the pellet of the purpose presentation, and two or more (2) raw-material entrance slots, or two axes] After supplying resin, a stabilizer, a pigment component, etc. and carrying out melting kneading from the first entrance slot, the resin composition thing of this invention can be prepared by the method of throwing in a bulking agent etc., carrying out melting kneading from the second raw-material entrance slot, and obtaining the pellet of the purpose presentation etc.

[0044] The process which fuses said resin composition thing and carries out injection restoration of the melting resin into metal pattern KYABITEI by the method of this invention, The mold goods which have a hollow part by the gas assistant injection-molding method which consisted of processes which pour in pressurization gas, such as nitrogen, into melting resin with a nozzle or a needle after the injection process of melting resin or injection restoration are fabricated. In said injection restoration process, injection restoration of the melting resin is carried out in a quantity smaller than a cavity volume according to the volume of the hollow part of a Plastic solid. In said injection restoration process, if injection resin 2 is injected unevenly and carries out flow modification into metal pattern KYABITEI 1 through a gate 3 as shown in drawing 3, a HEJITESHON mark etc. will generate to mold goods and appearance characteristics will be reduced. On the other hand, if the resin composition thing of this invention is used, as shown in drawing 2, injection resin 2 does not carry out flow modification, but uniform form injects within metal pattern KYABITEI 1 (the form for example, corresponding to a metal pattern cavity injecting), and the form can be held. Therefore, while thickness is uniform, a multiplex crease-like HEJITESHON mark and generation of an oil crease can be controlled, and the surface is uniform, it excels in appearance characteristics, and the high blow molding article of commodity value can be obtained.

[0045] At the insufflation process after said injection restoration process, as shown in drawing

1, inert gas is poured in into the melting resin 2 injected from the needle 4 for movable type insufflation, melting resin expands and the blow molding article of the form corresponding to the metal pattern cavity 1 and size is obtained. By cooling and taking out from a metal pattern after an insufflation process, as shown in drawing 1, the mold goods 6 which have the hollow part 5 are obtained. In addition, the GAI shaping can use the well-known making machine for GAI conventionally, and can be performed according to the conventional method. for example, the injection capacity of melting resin -- a metal pattern cavity volume -- [30 to 80% / you may choose from about 50 to 70% of range, and / the injection pressure of gas] especially It responds to the melt viscosity of a resin composition thing etc., for example, is 10-300kg/cm² preferably 5-500kg/cm². You may choose from the range of a grade.

[0046] This invention is useful although the blow molding object equipped with the characteristics of the PBT resin strengthened with the bulking agent is acquired. It is used suitably for the internal mechanism parts of the automatic exterior parts in the car for which high mechanical hardness, high appearance characteristics, and a weight saving are needed especially, an office automation instrument (OA equipment), and electrical household appliances and electrical equipment, external covers (housing etc.), etc.

[0047]

[Effect of the Invention] In this invention, since PBT resin, polycarbonate resin and/or PET resin, and a bulking agent are combined and a phosphorus system compound is added further if needed, a bulking agent looms as if flow modification of melting resin in front of gas injection can be controlled in GAI shaping, and ** can be controlled. Therefore, a bulking agent comes up, it is hard to produce a fall, thickness deviation, etc. of surface appearance characteristics by not **** but multiplex crease-like a HEJITESHON mark and *****, and the hollow parts which are excellent in surface appearance characteristics (surface homogeneity) and homogeneity with high moldability can be obtained. Moreover, homogeneity, mechanical hardness and impact strength, and a heat-resistant high blow molding object can be manufactured efficiently, utilizing the advantage of a GAI molding method for the maximum, even if it uses PBT resin which is a kind of crystalline thermoplastics (engineering plastics).

[0048]

[Working example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to these.

As opposed to an example 1 native polybutyrene-terephthalate-resin (A-1) 100 weight part A bisphenol A type polycarbonate resin (B-1) 30 weight part, a glass fiber (C-1) 30 weight part, Furthermore the tetrakis (2, 4-G t-butylphenyl)-4 and 4'-biphenylene (phosphite D) 0.30 weight part was added, it extruded with the biaxial extruder, and the pellet type resin composition thing was prepared. The obtained pellet type resin composition thing was fused within the cylinder of an injection molding machine, and it blew off in metal pattern KYABITEI.

Adjusting the temperature of a cylinder and a metal pattern to 260 degrees C and 80 degrees C, respectively, the injection capacity of resin is about 70% of a KYABITEI volume. A metal pattern KYABITEI-shaped outline is shown in drawing 1. 2 seconds after a resin injection, it is pressure 100kg/cm². Compressed nitrogen gas was poured in into injection resin from the movable type needle arranged to metal pattern KYABITEI, resin was expanded, and metal pattern KYABITEI was made to transfer. Then, the compression pressurization state by gas was canceled, the metal pattern was cooled further, and mold goods were taken out.

[0049] The surface state (HEJITESHON and *****) of the obtained mold goods and the grade of thickness deviation were observed, and it evaluated by giving the following mark.

(1) surface appearance 1: -- [a bulking agent carries out surface float appearance, and there are not HEJITESHON and *****], and] although a bulking agent carries out [appearance] surface float appearance to a good 2:flow end and ***** is seen somewhat 5 which 4:bulking agent with which a bulking agent looms and ** is seen although the remains of 3:HEJITESHON and the remains of an oil crease where appearance is good on the whole are seldom seen comes up, and the remains of HEJITESHON and the remains of an oil crease are seen, and has not fully carried out metal-pattern transcription: A gas leak arises and predetermined form is not acquired. Moreover, (2) thickness deviation 1 as which a bulking agent looms in the whole and ** is regarded : It fills up with gas almost uniformly. 4: as which about 5mm of thick 3:heavy-gage parts uniform on the whole, about 1mm of thin-walled parts, and 2-3 thickness deviation parts are regarded although an about 1mm light-gage part is looked at by about 2-3mm uniform thick 2:flow end -- there is an extreme light-gage part and thickness deviation is remarkable. Or it evaluated also about the characteristics of the following of mold goods again that the remains of a gas leak are seen in part.

[0050] (3) Bend and it is elastic-modulus:ASTM. It measured according to D-790.

(4) W/N Izod impactive strength: Izod impactive strength with a notch was measured according to ASTMD-256.

[0051] The characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 1 except making the amount of the polycarbonate resin used of example 2 example 1 into 15 weight parts.

[0052] It replaced with the glass fiber (C-1) 30 weight part of example 3 example 1, and the characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 1 except carrying out concomitant use addition of the glass fiber (C-1) 15 weight part of an example 1, and the talc (C-2) 15 weight part with a particle diameter [first / an average of] of 3 micrometers.

[0053] It replaced with polycarbonate resin of example 4 example 3, and the characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 3 except using native polyethylene terephthalate resin.

[0054] It replaced with the native polybutyrene terephthalate resin of example 5 example 1,

and the characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 1 except using the 12 mol % isophthalic acid denaturation polybutylene terephthalate copolymer which replaced 12mol% of terephthalic acid with isophthalic acid.

[0055] It replaced with polycarbonate resin of example 6 example 3, and the characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 3 except using a 12 mol % isophthalic acid denaturation polyethylene terephthalate copolymer.

[0056] The characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 3 except making glass fiber of example 7 example 3, and the amount of addition of a talc into the amount part of ten, respectively.

[0057] It replaced with the glass fiber 30 weight part of example 8 example 1, and the characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 1 except using a talc 20 weight part.

[0058] The characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 1, without using comparative example 1 polycarbonate resin.

[0059] The characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 1, without adding comparative example 2 glass fiber.

[0060] The characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 3, without using comparative example 3 polycarbonate resin.

[0061] The characteristics of the blow molding article were evaluated like the example 6, without using comparative example 4 polycarbonate resin.

[0062] A result is shown in a table.

[0063]

[Table 1]

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリブチレンテレフタレート (重量部)		100	100	100	100			100	100
変性ポリブチレンテレフタレート (重量部)						100	100		
ポリカーボネート (重量部)		30	15	30		30	30	30	30
ポリエチレンテレフタレート (重量部)					30				
ガラス繊維 (C-1) (重量部)		30	30	15	15	30	15	10	
タルク (C-2) (重量部)				15	15		15	10	20
リン系化合物 (D) (重量部)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
GAI射出成形性	外観性	2	3	1	1	1	1	1	1
	編肉性	2	2	2	2	2	1	2	1
曲げ弾性率 (MPa)		7300	7400	6000	6200	7550	6150	5500	5100
W/N Izod衝撃強度 (J/m)		83	78	60	55	61	58	46	35

[0064]

[Table 2]

表 2

		比較例			
		1	2	3	4
ポリブチレンテレフタレート	(重量部)	100	100	100	
変性ポリブチレンテレフタレート	(重量部)				100
ポリカーボネート	(重量部)		30		
ポリエチレンテレフタレート	(重量部)				
ガラス繊維 (C-1)	(重量部)	30		15	15
タルク (C-2)	(重量部)			15	15
リン系化合物 (D)	(重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3
G A I 射出成形性	外観性	5	1	4	3
	縦肉性	4	2	4	3
曲げ弾性率	(MPa)	7500	2600	6100	6250
W/N Izod衝撃強度	(J/m)	75	26	55	55

In the example, it excelled in surface appearance characteristics and homogeneity, and the blow molding article with high mechanical hardness was obtained so that clearly from a table.

[Translation done.]